

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001180979
PUBLICATION DATE : 03-07-01

APPLICATION DATE : 22-12-99
APPLICATION NUMBER : 11363915

APPLICANT : CENTRAL GLASS CO LTD;

INVENTOR : SUGIMOTO TOSHIKI;

INT.CL. : C03C 17/23 B05D 7/00 B05D 7/24

TITLE : MANUFACTURE OF GLASS COATED WITH MULTIFUNCTIONAL PHOTOCATALYTIC MEMBRANE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating onto the glass substrate which expresses photocatalytic activity and affords hydrophilicity and stainproof property effectively decomposing contaminated organic materials adhering to the surface of the glass substrate without affecting proprietary functions of reflecting heat wave and durability.

SOLUTION: This method comprises the following steps of spraying a solution comprising a titanium compound onto the surface of a glass substrate heated at the temperature of 500°C or higher, forming a primary coating comprising titanium oxide of 40 to 100 nm thickness through thermal decomposition followed by reheating at the temperature of 550 to 650°C to form a secondary coating comprising titanium oxide.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180979

(P2001-180979A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグコード (参考)
C 0 3 C 17/23		C 0 3 C 17/23	4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/00		B 0 5 D 7/00	E 4 G 0 5 9
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-363915

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 田中 勝人

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社 硝子研究所内

(72) 発明者 山本 秀樹

三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社 硝子研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多機能光触媒被覆ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来より備わる熱線反射機能および耐久性を損ねることなく、光触媒活性機能を発現させ、ガラス基板表面に付着する汚染有機物質を効果的に分解させる防汚性と親水性を付加すること。

【解決手段】500℃以上に加熱したガラス基板表面にチタン化合物よりなる溶液をスプレー噴霧し熱分解、成膜させて該ガラス基板上に膜厚40～100nmを有する第一次の酸化チタン被膜を形成したのち、550～650℃の温度に再加熱し第二次の酸化チタン被膜を形成させること

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板上に被覆された膜厚40～100nmを有する第一次の酸化チタン被膜を、550～650℃の温度に再加熱し第二次の酸化チタン被膜を形成することを特徴とする多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法。

【請求項2】第一次の酸化チタン被膜は、500℃以上に加熱したガラス基板表面にチタン化合物よりなる溶液をスプレー噴霧し熱分解、成膜させてなることを特徴とする請求項1記載の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法。

【請求項3】可視光反射率（膜面側）が25～35%および日射反射率（膜面側）が20～30%である熱線反射性能を有することを特徴とする請求項1または2記載の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築用窓ガラス、車両用窓ガラス等に好適な熱線反射機能、防汚機能および親水性による視認性向上機能を有する高耐久性の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン被膜による熱線反射ガラスは、建造物や車輛の窓から入射する太陽光線中の熱線を遮蔽して、冷房負荷の軽減に用いられ、可視域における高反射性によって、室内を見え難くしてプライバシーを守る効果もあり、これまでに種々開発され、特許も多く出願されている。例えば、特開昭54-122321号公報には、キレート配位子として1個のオクチレングリコールとアセチルアセトンとを有する、あるいは、少なくとも1個のイソプロポキシ基またはブトキシ基を有するチタン化合物を、ガラス表面で熱分解させ酸化チタンを被膜を形成する方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭54-122321号公報に記載された酸化チタン被膜が被覆された板ガラスを建造物の窓ガラスなどに用いて、被膜面を屋外側に暴露するように施工した場合、通常のガラス表面に比べ被膜面は凹凸があるので大気中の汚染物質が付着し易くまた取れにくいものになる。また、酸化チタン被膜が被覆されたガラスに限らず通常のガラスでも、板ガラスを窓枠に固定する際に用いられるシリコンシーラントなどのシーリング剤が経時劣化し、シーリング剤に含まれる有機物が雨水と共に流れ落ち、ガラスの外観を著しく損なうことがある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した課題に鑑みてなしたものであり、ガラス基板上に被覆された膜厚40～100nmを有する第一次の酸化チタン被膜を、550～650℃の温度に再加熱し第二次の酸化チ

タン被膜を形成させることにより、従来より備わる熱線反射機能および耐久性を損ねることなく、光触媒活性機能を発現させてガラス基板表面に付着する汚染有機物質を効果的に分解させる防汚性と親水性を兼備した多機能の光触媒膜被覆ガラスを提供するものである。

【0005】すなわち、本発明の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法は、ガラス基板上に被覆された膜厚40～100nmを有する第一次の酸化チタン被膜を、550～650℃の温度に再加熱し第二次の酸化チタン被膜を形成することを特徴とする。

【0006】また、本発明の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法は、第一次の酸化チタン被膜は、500℃以上に加熱したガラス基板表面にチタン化合物よりなる溶液をスプレー噴霧し熱分解、成膜させてなることを特徴とする。

【0007】さらに、本発明の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法は、可視光反射率（膜面側）は25～35%および日射反射率（膜面側）が20～30%である熱線反射性能を有することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の多機能光触媒膜被覆ガラスの製造方法は、例えば以下の工程により製造することができる。

(1) 500℃以上に加熱したガラス基板表面に、チタン化合物よりなる溶液をスプレー噴霧し、熱分解・成膜させて膜厚40～100nmを有する第一次の酸化チタン被膜を被覆する工程、(2) 第一次の酸化チタン被膜を550～650℃の温度に再加熱することにより第二次の酸化チタン被膜を形成する工程。

【0009】本発明に用いることができるチタン化合物としては、無機チタン化合物としては四塩化チタン、有機チタン化合物としてはチタニウム・プロポキシ・オクチレングリコレート、ジ・プロポキシ・ビス・アセチルアセトナートチタン、チタニウムステアレート、チタニウム・イソプロポキシ・オクチレングリコキシ・ジアセチルアセトネートなどがある。これらの化合物よりなる溶液は、後述する500℃以上に加熱されたガラス基板表面にスプレー噴霧することにより熱分解して酸化チタン被膜を成膜することができる。なお、前記の希釈溶媒としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、脂肪酸類などの水分を含まないものが好ましい。前記第一次の酸化チタン被膜を形成する際のガラス基板温度を500℃以上とするのは、500℃未満の基板温度だと有機チタン化合物の熱分解が効率良く起こらず、未分解物を含む被膜になり、付着強度や外観を著しく低下させるとともに、光触媒活性機能、熱線反射機能も低下するためである。なお、基板温度は530～630℃の範囲がより好ましく、630℃以上であるとガラス基板の変形が起こり、映像歪み等で著しく外観を損ねることが

あり好ましくない。

【0010】次に、第一次の酸化チタン膜が被覆されたガラス基板を550～650℃の温度に再加熱し、より結晶性の高い第二次の酸化チタン被膜を形成させる。550℃未満の温度であると、形成される酸化チタン被膜の結晶性が高くないために十分な光触媒活性機能が起こらず、また650℃を超える温度の場合にはガラス基板中に含まれるアルカリ成分の溶出による酸化チタン被膜の結晶性の低下、あるいは酸化チタンのアナターゼ形結晶のルチル形結晶への転移が起こり、十分な光触媒活性機能が発現しなくなるためである。なお、再加熱の保持時間としては特に限定するものではないが、5分以上、より好ましくは5～15分間がよい。5分間未満だと結晶性が高まらず、15分間を超えても結晶性がそれ以上高まらない、あるいは生産性が悪くなる。

【0011】本発明により得られる酸化チタン被膜の膜厚は、40～100nmであることが必要であり、40nm未満の膜厚であると前記の550～650℃の温度で再加熱したとしても酸化チタンの結晶性が高まらず、十分な光触媒活性機能が発現されないとともに熱線反射機能も低下し、100nmの膜厚を越えると光触媒活性機能は高まるが、反射色の刺激純度が高くなり、有彩色の干渉色が現れ外観上好ましくない。また、可視光日射反射性能ともに低下する。

【0012】上記のような再加熱法により得られる結晶性の高い第二次の酸化チタン被膜は、該被膜の表面が親水性が維持された状態になっており、一時的に排ガスや塵埃などの汚れが付着した場合でも、有機分は光触媒効果で分解されると共に、該被膜表面が親水性になっているので雨や人為的に水をかけることで、被膜表面と汚れの間に水が入り汚れが浮いて流れ落ちる。

【0013】本発明の方法により得られた光触媒被膜被覆ガラスは、後述する親水維持性の評価において7日後の接触角が30°以上を維持した優れた親水性と、光触媒活性の評価においてピーク強度の変化量が10以上の優れた防汚性と、さらに日射反射率（膜面側）が20～30%の優れた熱線反射性能を兼備するバランスのとれた高耐久性を有するものである。

【0014】なお、本発明により得られる結晶性の高い第二次の酸化チタン被膜を有する光触媒被膜被覆ガラスは、太陽光や蛍光灯などに含まれる紫外線が照射されると光触媒効果により該被膜表面に付着した有機物を分解し、被膜の表面を清浄に保つ作用（酸化分解型反応と呼ばれる）を示すとともに、酸化チタン結晶自体の表面も親水化（超親水性型反応と呼ばれる）され、後述する実施例に示す親水維持性の評価において7日後の接触角が30°以上を維持した優れた親水性と、光触媒活性の評価においてピーク強度の変化量が10以上の優れた防汚性を有する。従来法の再加熱をしない光触媒作用を有する結晶性酸化チタン単体の被膜の場合には、紫外線が照

射されている間は光触媒作用が活発であるが、一旦紫外線が照射されなくなると、紫外線照射により一旦親水化されていてもその後の紫外線が遮断されると比較的短時間に酸化チタン本来の疎水性に戻ってしまうが、本発明の方法により得られた酸化チタン被膜は、紫外線が遮断されてもあるいは紫外線強度が弱い状況になっても長期に親水性を維持する性能を有する特徴がある。さらに、本発明の方法により得られた光触媒被膜被覆ガラスは、日射反射率（膜面側）が20～30%の優れた熱線反射性能をも有し、前述の親水性、防汚性も兼備する多機能でバランスのとれた高耐久性を有するものである。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、得られたサンプルについて、ビルなどの外装に用いられる防汚窓材を想定して下記の評価を行った。なお、耐摩耗性、耐酸性、耐アルカリ性はJIS-R-3221（熱線反射ガラス）のA類に基づき評価した。評価結果を表1に示す。

【0016】（評価方法）

①耐摩耗性

JIS R 3221記載の耐摩耗性試験方法に基づき、摩耗ホイールCS-10F、荷重500gfでテーパー式摩耗試験でヘーズ値を評価した。評価は、初期のヘーズ値 H_0 と、100回後のヘーズ値 H_{100} と、200回後のヘーズ値が H_{200} が $H_0 \leq H_{100} \leq H_{200}$ で、初期と200回後のヘーズ変化量 ΔH （ $\Delta H = H_{200} - H_0$ ）が $\Delta H \leq 4\%$ である場合を合格（○）とし、 $H_{100} > H_{200}$ または $\Delta H > 4\%$ のものを不合格（×）とした。

【0017】②耐酸性

JIS R 3221記載の耐酸性試験方法に基づき、23℃±2℃に保った1規定の塩酸に24時間浸漬後、流水中でネルで拭拭し、乾燥して外観を評価した。評価は、著しい外観変化がない場合を合格（○）とし、著しい変色または傷が入った場合或いは膜が剥離したものは不合格（×）とした。

【0018】③耐アルカリ性

JIS R 3221記載の耐アルカリ性試験方法。23℃±2℃に保った1規定の水酸化ナトリウム溶液に24時間浸漬後、流水中でネルで拭拭し、乾燥して外観を評価した。評価は、著しい外観変化がない場合を合格（○）とし、著しい変色または傷が入った場合或いは膜が剥離したものは不合格（×）とした。

【0019】④光触媒活性

表面に付いた汚れを分解する能力の光触媒活性をステアリン酸の分解度で評価した。評価方法は、Paragon 1000（Perkin-Elmer社製FT-IR分光装置）を用いて、2910 cm^{-1} から2920 cm^{-1} に現れるステアリン酸のC-H伸縮振動に起因するピーク強度（吸光度A）を、ステアリン酸塗布前 A_0 と

ステアリン酸塗布時 A_0 および紫外線を1時間照射した後の A_1 についてそれぞれ求め、ピーク強度の変化量：

$\{(A_0 - A_1) - (A_1 - A_2)\} \times 1000$ を算出しステアリン酸の分解度とした(ステアリン酸分解度が大きいほど光触媒活性は高くなる)。

【0020】なお、ステアリン酸のサンプルへの塗布は3wt%ステアリン酸-エタノール溶液にサンプルを浸漬し、8mm/secで引き上げることで行った。紫外線源にはブラックライトFL15BLB(東芝電気(株)製)を用いて、サンプル表面の紫外線強度を4mW/cm²(365nm)とした。評価は、前記ピーク強度の変化量が10以上の場合を合格とし、10未満を不合格とした。

【0021】⑤親水維持性

防汚性には光触媒活性以外に一度親水化された表面がある程度親水性が維持されることも重要で、親水維持性は、サンプル作製後、7日間紫外線強度1μW/cm²(365nm)以下の環境下の実験室に放置した後の水に対する接触角で評価した。評価は、7日後の接触角 θ が $\theta \leq 30^\circ$ を合格(○)とし、 $\theta > 30^\circ$ を不合格(×)で示した。

【0022】(実施例1)有機チタン化合物としてジ・プロボキシ・ビス・アセチルアセトナートチタン(日本曹達(株)製)を33.2g、2エチル1,3ヘキサジオール(東京化成(株)製)を2.0g、2,4ペンタンジオン(キシダ化学(株)製)を3.2g、ジクロルメタン(トクヤマ(株)製)を61.6gを混合して十分攪拌して、塗布液を得た。次に、よく洗浄した300mm×300mmで厚み6mmのフロートガラス板

(ソーダライムシリケートガラス)を基板とし、600℃に設定した電気炉中に8分間滞在させ、ガラス板を電気炉から取り出して直ちに塗布液を30gスプレーして、ガラス基板表面で熱分解させたのち、一旦室温まで冷却して均一な酸化チタン被膜を得た。得られた膜の屈折率をエリプソメーター(溝尻光学(株)製DVA-36-S型)で測定したところ2.30であり、同じくエリプソメーターで測定した膜厚は67nmであった。また、分光光度計(日立製作所(株)製U4000型)で膜面側の反射を測定して、JIS-R-3016に基づく可視光反射率は31.7%で日射反射率は27.2%であった。次に、その酸化チタン被膜被覆ガラスを600℃に設定したマッフル電気炉FP41型(ヤマト科学(株)製)に15分間入れて再加熱処理することにより、結晶性酸化チタン膜を得た。得られた酸化チタンの結晶は結晶性の高いアナターゼ形結晶であった。

【0023】得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結果、表1に示すように、サンプルは光触媒活性は14°と大きく良好であり、また親水維持性についても25°であり、ビルの窓材(膜側が室外側)に使用しても十分な高耐久性を有するものであった。なお、再加熱後の光触媒膜の屈折率、膜厚、可視光反射率、日射反射率は再加熱前の数値とであった。同じなお、リファレンスとして被膜のないガラス基板単独のサンプルを実際に屋外曝露して汚れの付き具合を評価したところ、被膜の付いていないガラス基板に比べて格段に汚れが少ないことが確認できた。

【0024】

【表1】

サンプルNo	耐摩耗性	耐酸性	耐アルカリ性	光触媒活性	親水維持性	総合評価
実施例1	○	○	○	14	24.9	合格
実施例2	○	○	○	18	30.0	合格
実施例3	○	○	○	11	28.1	合格
比較例1	○	○	○	0	59.8	不合格
比較例2	○	○	○	0	57.5	不合格
比較例3	○	○	○	8	48.8	不合格
比較例4	○	○	○	1	47.3	不合格

【0025】(実施例2)有機チタン化合物としてジ・プロボキシ・ビス・アセチルアセトナートチタン(日本曹達(株)製)を33.2g、ジクロルメタン(トクヤマ(株)製)を66.8gを混合して十分攪拌して、塗布液を得た。次に、実施例1と同様に塗布液を20gスプレーして、ガラス板上で熱分解させたのち、冷却して均一な酸化チタン被膜を得た。得られた膜の屈折率は2.16であり、膜厚は67nmであった。可視光反射率は28.9%で、日射反射率は24.4%であった。次に、その酸化チタン被膜付きガラス板を実施例1と同様に再加熱処理し、結晶性のよい第二次の酸化チタン被膜を得た。得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結果、実施例1と同様に優れた結果が得ら

れた。

【0026】(実施例3)実施例1と同様の塗布液で630℃に設定した電気炉中に8分間滞在させ、ガラス板を電気炉から取り出して直ちに塗布液を25gスプレーして、ガラス板上で熱分解させたのち、冷却して均一な酸化チタン被膜を得た。得られた膜の屈折率は2.28であり、膜厚は64nmであった。可視光反射率は32.1%で、日射反射率は27.1%であった。次に、その酸化チタン被膜付きガラス板を実施例1と同様に再加熱処理し、結晶性のよい酸化チタン被膜を得た。得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結果、実施例1と同様に優れた結果が得られた。

【0027】(比較例1)実施例1と同様の塗布液で4

50℃に設定した電気炉中に8分間滞在させ、ガラス基板を電気炉から取り出して直ちに塗布液を40 gスプレーして、ガラス基板上で熱分解させたのち、冷却して均一な酸化チタン被膜を得た。得られた膜の屈折率は1.80であり、膜厚は16 nmであった。可視光反射率は9.3%で、日射反射率は5.7%であった。次に、その酸化チタン被膜付きガラス板を実施例1と同様に再熱処理した。得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結果、表1に示すように、光触媒活性は0°と活性はなく、また親水維持性も約60°と大きく、ビルの窓材（膜側が室外側）として使用するには耐久性に問題があった。

【0028】（比較例2）実施例2の酸化チタン被膜付きガラス板について、再熱処理のみを省いた。得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結果、表1に示すように、サンプルは光触媒活性は0°と活性はなく、また親水維持性も約58°と大きく、ビルの窓材（膜側が室外側）として使用するには耐久性に問題があった。

【0029】（比較例3）実施例2の酸化チタン被膜付きガラス板について、700℃で再熱処理した。得られた光触媒膜付きガラスを前記に示す方法で評価した結

果、表1に示すように、サンプルは光触媒活性は8°と活性は小さく、また親水維持性も約49°と大きく、ビルの窓材（膜側が室外側）として使用するには耐久性に問題があった（比較例4）実施例1と同様の塗布液1を15 gスプレーして、ガラス基板上で熱分解にさせ均一な酸化チタン被膜を得た。得られた膜の屈折率は2.32であり、膜厚は30 nmであった。可視光反射率は22.0%で、日射反射率は17.3%であった。次に、その酸化チタン被膜付きガラス板を実施例1と同様に再熱処理した。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明の多機能光触媒被膜被覆ガラスの製造方法によれば、従来より備わる熱線反射機能および耐久性を損ねることなく、光触媒活性機能を発現させてガラス基板表面に付着する汚染有機物質を効果的に分解させる防汚性と親水性による視認性向上を兼備した多機能の光触媒被覆ガラスを提供するものであり、建築物の窓ガラスや車両用の窓ガラスなどの室外側に光触媒膜を使うような耐久性を要する使用環境でも、十分な耐久性と光触媒による親水性や防汚性などを有するので、特に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 西田 佳弘
三重県松阪市大町1510 セントラル硝子
株式会社 硝子研究所内

(72)発明者 杉本 敏明
埼玉県川越市今福中台2805 セントラル硝
子株式会社 化学研究所内

Fターム(参考) 4D075 AA01 CA34 CA37 CB04 DA06
DB13 DC01 DC13 EC02 EC08
4G059 AA01 AC06 AC21 AC22 EA04
EB06